

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-290658

(43)Date of publication of application : 14.10.2003

(51)Int.Cl. B01J 23/652
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 B01J 35/02
 B01J 37/02
 B01J 37/16
 F01N 3/10

(21)Application number : 2002-100157

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 02.04.2002

(72)Inventor : ITO YUSUKE

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND MANUFACTURE METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

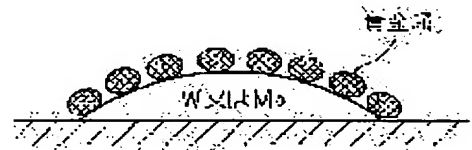
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning an exhaust gas in which a amount of a noble metal carried is reduced and sintering is inhibited.

SOLUTION: The catalyst for cleaning the exhaust gas is characterized in that an oxide carrier is carried with at least one metal particle of W or Mo and the metal particle is carried with the noble metal. The metal particle preferably has a diameter of 1-15 nm and a mass ratio of the noble metal/metal particle is 1-10. The catalyst for cleaning the exhaust gas can be manufactured by reducing/precipitating the noble metal on the at least one metal particle of W or Mo.

図4 本発明の排気ガス浄化用触媒の模式図
 (a)



(b)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-290658
(P2003-290658A)

(43) 公開日 平成15年10月14日 (2003.10.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/652		B 0 1 J 35/02	H 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86	Z A B	37/02	1 0 1 D 4 D 0 4 8
53/94		37/16	4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/02		F 0 1 N 3/10	A
37/02	1 0 1	B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-100157(P2002-100157)

(22) 出願日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 伊藤 祐介

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

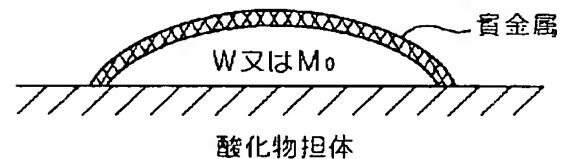
【課題】 貴金属の担持量が削減され、かつシンタリングが抑制された排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 W又はMoの少なくとも一方の金属粒子が酸化物担体に担持され、前記金属粒子の上に貴金属が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。好ましくは、前記金属粒子が1~15nmの直径を有し、貴金属/金属粒子の質量比が1~10である。こうした排気ガス浄化用触媒は、酸化物担体に担持されたW又はMoの少なくとも一方の金属粒子の上に貴金属を還元析出させることによって製造することができる。

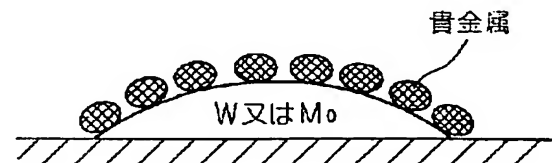
図1

本発明の排気ガス浄化用触媒のモデル図

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 W又はMoの少なくとも一方の金属粒子が酸化物担体に担持され、前記金属粒子の上に貴金属が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記金属粒子が1～15nmの直径を有する請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記貴金属／前記金属粒子の質量比が1～10である請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 酸化物担体に担持されたW又はMoの少なくとも一方の金属粒子の上に貴金属を還元析出させることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貴金属の担持量が削減され、かつシンタリングが抑制された排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)等が含まれ、これらの有害物質は、一般に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属を触媒成分とする排気ガス浄化用触媒によって浄化される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、環境保護の面から、これらの排気ガス浄化用触媒は、より一層の浄化性能の向上が要請されており、従来は、主として、触媒成分としての貴金属の担持量を増加させることでこの対応がなされてきた。しかし、貴金属は高価であり、採掘量にも限りがある。

【0004】一方、排気ガス浄化用触媒は、一般に、常温と約1000℃の間で温度が繰り返して変動し、かつ比較的HCとCOの濃度が高くてO₂濃度が低い還元性雰囲気と、比較的HCとCOの濃度が低くてO₂濃度が高い酸化性雰囲気が繰り返される条件下で使用される。

【0005】しかし、上記の貴金属の触媒成分には、こうした雰囲気に長期間曝されると触媒成分が担体上を移動して肥大化した粒子を形成する、いわゆるシンタリングを生じる性質があり、このため排気ガス浄化性能が経時的に低下するという問題がある。

【0006】ところで、本出願人は、特開2001-46870号公報において、PtとWを含む複合酸化物を触媒成分とする排気ガス浄化用触媒を提案し、また、特開平11-156193号公報において、種々の合金触媒が担持された排気ガス浄化用触媒を提案している。

【0007】本発明は、かかる公知技術とは全く異なる構成の排気ガス浄化用触媒により、貴金属の担持量が削減され、かつシンタリングが抑制された排気ガス浄化用

触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、W又はMoの少なくとも一方の金属粒子が酸化物担体に担持され、前記金属粒子の上に貴金属が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、コア状のW又はMoの金属粒子の周りに貴金属がシェル状に担持されてなる触媒である。かかる構成の排気ガス浄化用触媒によって上記の目的が達成される理由は、次のように考えられる。

【0009】排気ガス中の有害物質は、酸化物担体に担持された貴金属の触媒成分に接触することにより反応浄化されるため、実質的には、貴金属の表面のみが有効な触媒成分となる。しかしながら、貴金属の全てを原子レベルの薄さで酸化物担体上に担持するのは困難であり、また、貴金属は、上記のようにシンタリングによって肥大化した粒子に変化する性質を有する。これらの場合、貴金属粒子のコア部分は、実質的に、触媒成分として寄与することができない。

【0010】ここで、酸化物担体とW又はMoは、それらの界面で酸素を介することで、結合強度が高くなり、上記の排気ガス雰囲気下でも、W又はMoの金属粒子の形態を実質的に変化させることはない。さらに、貴金属とW又はMoもまた、これらの界面での結合強度が高く、W又はMoの金属粒子の上に担持された貴金属は、上記の排気ガス雰囲気下での移動が抑制され、したがってシンタリングが実質的に生じない。

【0011】このため、W又はMoの金属粒子をコアとし、その上に貴金属を微粒子又は極めて薄い膜状に担持すれば、そのコアに相当する体積の貴金属の量が実質的に削減され、かつシンタリングを抑えることができる。図1は、かかる本発明の排気ガス浄化用触媒のモデル図である。なお、本発明はこのモデル図に限定されるものではない。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒は、W又はMoの少なくとも一方の金属粒子が酸化物担体に担持され、前記金属粒子の上に貴金属が担持されて構成される。酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニアのような酸化物のほか、シリカ-アルミナ、セリア-ジルコニア、アルミナ-セリア-ジルコニア、セリア-ジルコニア-イットリア、ジルコニア-カルシアのような複合酸化物が挙げられ、平均粒子径が1μm以下の微粒子からなるものが好適に使用可能である。

【0013】このような酸化物担体にW及び／又はMoを担持するのは、タングステン酸アンモニウムパラ五水和物5(NH₄)₂・12WO₃・5H₂O、メタタングステン酸アンモニウム(NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀]、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O、メタモリブデン酸アンモニウム(NH₄)₄[Mo₈

O_{26}] のような水等の溶媒に溶解する化合物の溶液、又はこれらの化合物の混合溶液を酸化物担体の粉末に含浸し、次いで、乾燥・焼成することによって行うことができる。

【0014】あるいは、三酸化タングステン WO_3 、三酸化モリブデン MoO_3 のような微粉末又はこれらの混合微粉末を酸化物担体の粉末と混合し、次いで、乾燥・焼成することによって担持することもできる。

【0015】次いで、このW及び／又はMoが担持された酸化物担体上に貴金属が担持される。この担持の仕方は、ジニトロジアンミン白金錯体 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 、塩化白金酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金アセチルアセトナート $Pt(acac)_2$ 、硝酸パラジウム $Pd(NO_3)_2$ 、塩化パラジウム $PdCl_2$ 、硝酸ロジウム $Rh(NO_3)_3$ 、塩化ロジウム $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ 等の溶解性貴金属化合物を用い、これらの化合物の溶液を好適な pH に調整した上で酸化物担体の粉末に含浸し、次いで、乾燥・焼成することによって行うことができる。

【0016】好ましくは、貴金属の担持は、還元析出によって行う。より詳しくは、上記のW及び／又はMoが担持された酸化物担体を水に分散させてスラリーにし、これに上記の貴金属化合物を溶解させる。次いで、このスラリーに、ヒドラジン N_2H_4 、チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 、チオ硫酸カリウム $K_2S_2O_3$ 、チオ硫酸アンモニウム $(NH_4)_2S_2O_3$ 、亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 、水素化ホウ素ナトリウム $NaBH_4$ 等のホウ水素化合物、次亜リン酸塩、クエン酸塩、ギ酸 CH_2O_2 、シュウ酸 CH_2O_4 等の還元剤と、L-アスコルビン酸ナトリウム $C_6H_7O_6Na$ 、エチレンジアミン四酢酸塩等の緩衝剤を添加して貴金属化合物を還元し、Pt等の貴金属を微細な形態で析出させる。

【0017】こうした還元析出によれば、貴金属を原子レベルの単位の微粒子又は極めて薄い膜状で、実質的に全てW及び／又はMoの上に析出させることが比較的容易である。次いで、好ましくは、大気中で $300 \sim 700^\circ C$ の温度に数時間加熱して焼成することにより、貴金属を強固に担持することができる。

【0018】このようにして得られる本発明の触媒担体*

	W/CeO ₂ -ZrO ₂ の量 (g)	水溶液中の 塩化白金酸の濃度 (Pt質量%相当)	Pt/W/CeO ₂ -ZrO ₂ (質量比)
実施例 1-1	18.905	0.0048	0.35/0.15/99.5
実施例 1-2	18.81	0.0095	0.7/0.3/99
実施例 1-3	18.62	0.019	1.4/0.6/98
実施例 1-4	18.43	0.0285	2.1/0.9/97

【0025】実施例 2

以下のようにして、酸化物担体の CeO_2-ZrO_2 粉末にMo粒子が担持され、このMo粒子の上にPtが担持

*において、W又はMoの金属粒子は好ましくは $1 \sim 15$ nm、より好ましくは $1 \sim 10$ nm の直径を有する。この直径は、上記のW又はMo化合物の種類と濃度、焼成条件等によって制御することができる。

【0019】なお、貴金属/W又はMoの質量比は、好ましくは $1 \sim 10$ 、より好ましくは $2 \sim 5$ であり、酸化物担体に担持された「W又はMoの金属粒子」とは、酸化タングステンと酸化モリブデンの金属酸化物、及びW又はMoの金属の双方を含む意味である。

【0020】このようにして調製された本発明の排気ガス浄化用触媒は、モノリス基材にコートされて、あるいはペレット状にされて、内燃機関の排気ガス浄化に使用されることができる。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0021】

【実施例】実施例 1

以下のようにして、酸化物担体の CeO_2-ZrO_2 粉末 (Ce/Zr のモル比 = $1/1$ 、比表面積 $70 m^2/g$) にW粒子が担持され、このW粒子の上にPtが担持された4通りの本発明の排気ガス浄化用触媒を調製した。 CeO_2-ZrO_2 粉末にタングステン酸アンモニウムパラ五水和物の水溶液を含浸させた後、大気雰囲気中で $500^\circ C \times 2$ 時間の焼成に供して、 CeO_2-ZrO_2 粉末にW粒子を担持した。

【0022】このW/ CeO_2-ZrO_2 粉末を、表1に示す量で、 $60^\circ C$ のイオン交換水の $2000 g$ に分散させ、得られたスラリーに、水素化ホウ素ナトリウムを 0.20 質量%の濃度、アスコルビン酸ナトリウムを 2.00 質量%の濃度、及び塩化白金酸を表1に示す濃度となる量で順次に添加し、穏やかな攪拌下に 24 時間置くことで H_2PtCl_6 からPtを還元析出させた。

【0023】この還元析出の後、スラリーを濾過・洗浄し、大気中で $120^\circ C \times 2$ 時間の乾燥を行い、さらに大気中で $500^\circ C \times 2$ 時間の熱処理を行った。この方法により表1に示す組成の4通りの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0024】

【表1】

された4通りの本発明の排気ガス浄化用触媒を調製し

た。 CeO_2-ZrO_2 粉末に七モリブデン酸六アンモニウム四水和物の水溶液を含浸させた後、大気雰囲気中で

500℃×2時間の焼成に供して、CeO₂-ZrO₂粉末にMo粒子を担持した。

【0026】このMo/CeO₂-ZrO₂粉末を、表2に示す量で、60℃のイオン交換水の2000gに分散させ、得られたスラリーに、水素化ホウ素ナトリウムを0.20質量%の濃度、アスコルビン酸ナトリウムを2.00質量%の濃度、及び塩化白金酸を表2に示す濃度となる量で順次に添加し、穏やかな攪拌下に24時間置く*

	Mo/CeO ₂ -ZrO ₂ の量 (g)	水溶液中の 塩化白金酸の濃度 (Pt質量%相当)	Pt/Mo/CeO ₂ -ZrO ₂ (質量比)
実施例2-1	18.905	0.0048	0.35/0.15/99.5
実施例2-2	18.81	0.0095	0.7/0.3/99
実施例2-3	18.62	0.019	1.4/0.6/98
実施例2-4	18.43	0.0285	2.1/0.9/97

【0029】比較例1

CeO₂-ZrO₂粉末にジニトロジアンミン白金錯体Pt(NH₃)₂(NO₂)₂水溶液を含浸させ、大気中で120℃×2時間の乾燥を行い、さらに大気中で500℃×2時間の熱処理を行って、CeO₂-ZrO₂粉末にPtを担持した。この方法においてジニトロジアンミン白金錯体水溶液の含浸量を変化させ、Pt/CeO₂-ZrO₂の質量比が、0.5/95.5、1/99、2/98、3/97の4通りの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0030】一触媒性能の評価一

上記の実施例と比較例の各触媒をそれぞれ圧縮・解砕し、直径約1~3mmのペレット状の触媒に成形した後、大気雰囲気中で800℃×3時間の耐久処理に供した。

【0031】これら耐久処理後の触媒の各2.0gを、実験室用の排気ガス浄化性能評価装置の反応管内部に設置し、下記に示す組成のモデルガス(ストイキ排気ガス相当)を流通させ、触媒床温度を10℃/分の速度で降温させながら、C₃H₆の50%浄化温度(T50)を測定した。このモデルガスの流量は6.0リットル/分/0.015g担持金属量(Pt+W又はMo)とした。
0.20%CO+667ppmC₃H₆+0.4%O₂(残余N₂)

このようにして測定された各触媒のT50を図2にまとめて示す。

【0032】図2に示した結果から、Pt/W又はMoの質量比を7/3として、W粒子の上にPtを担持した実施例1の各触媒、及びMo粒子の上にPtを担持した実施例2の各触媒と、CeO₂-ZrO₂にPtを直接担持した比較例1の各触媒のT50を比較すると、実施例1の(Pt+W)の担持量、実施例2の(Pt+Mo)の担持量、及び比較例1のPt担持量が同等なときに、実施例1と実施例2は、比較例1を若干上回る浄化性能(T50

*ことでH₂PtCl₆からPtを還元析出させた。

【0027】この還元析出の後、スラリーを濾過・洗浄し、大気中で120℃×2時間の乾燥を行い、さらに大気中で500℃×2時間の熱処理を行った。この方法により表2に示す組成の4通りの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0028】

【表2】

がやや低い)を示すことが分かる。したがって、W又はMoの担持量に相当する量のPtを削減しても、同等以上の浄化性能が得られることが分かる。

【0033】一各触媒の形態観察一

上記の実施例と比較例の各触媒について、耐久処理の前後で、透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察と、エネルギー分散型X線分光分析(EDX)による電子顕微鏡像のスポット領域における元素分析を行った。

【0034】耐久処理の前では、実施例1の各触媒はいずれも、TEM像からは金属粒子が2~10nmの直径を有することが観察された。また、Ptは、分解能約1nmのEDXにおいても単独のPt粒子としては観察されなかったが、各金属粒子からはPtとWが同時に検出され、端部に向かうにつれてPtの濃度が高くなる様子から、PtはW粒子の上のみ存在するものと判断された。

【0035】同様に、実施例2の耐久処理前の各触媒はいずれも、Mo粒子が2~10nmの直径を有することが観察され、また、PtはMo粒子の上のみ存在するものと判断された。また、耐久処理後の実施例1~2の各触媒は、W又はMoとPtの存在形態に耐久処理前とで有意な変化が観察されなかった。

【0036】一方、比較例1の各触媒は、耐久処理前は分解能約1nmのEDXにおいても単独のPt粒子としては観察されず、CeO₂-ZrO₂粒子の上に全体的に存在することが観察されたが、耐久処理後では、Ptは直径約20~30nmの粒子に成長していることが観察された。

【0037】

【発明の効果】貴金属の担持量が削減され、かつシンタリングが抑制された排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

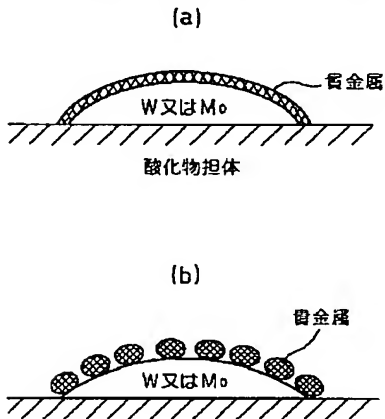
【図1】本発明の排気ガス浄化用触媒のモデル図である。

* 【図2】大気雰囲気中800℃×3時間の耐久処理後のC₃H₈の50%浄化温度を比較したグラフである。

【図1】

【図2】

図1 本発明の排気ガス浄化用触媒のモデル図



触媒性能の比較

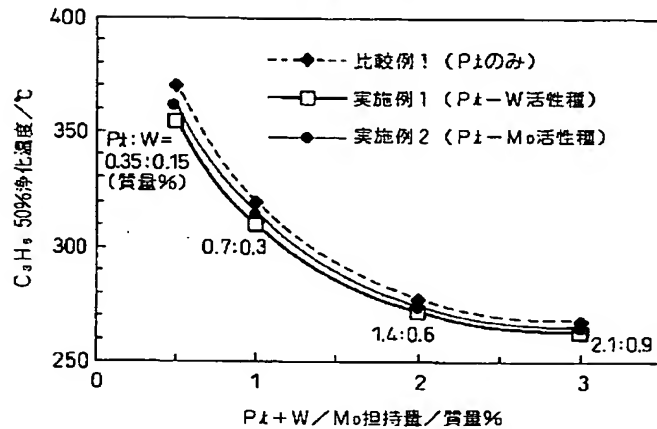


図2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

B01J 37/16

F01N 3/10

識別記号

F I

B01D 53/36

タームコード (参考)

104Z

ZAB

Fターム(参考) 3G091 AA02 AB01 BA39 GB01X

GB05W GB10X

4D048 AA13 AA18 BA08X BA19X

BA26X BA27X BA30X BA31Y

BA32Y BA33Y BA34Y BA41X

BB01 BB17

4G069 AA03 AA08 BA05B BB02A

BB02B BB04A BB04B BC32A

BC33A BC43B BC59A BC59B

BC60A BC60B BC69A BC75B

CA03 CA14 CA15 EB18Y

EB19 EC28 FA01 FA02 FB14

FB19 FB45 FC08

THIS PAGE BLANK (USPTO)